

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(A0)

(11)Publication number : 63-023901

(43)Date of publication of application : 01.02.1988

(51)Int.Cl.

C08F 2/50

G03C 1/68

G03F 7/10

(21)Application number : 61-166590

(71)Applicant :

NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 17.07.1986

(72)Inventor :

YAMAOKA TSUGIO

KOSEKI KENICHI

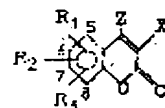
SHIROSAKI TSUTOMU

(54) PHOTOPOLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a photopolymer composition which is highly sensitive to visible light and excellent in stability as a light-sensitive layer, by using a combination of a specified coumarin compound with an organic peroxide as a photopolymerization initiator.

CONSTITUTION: This photopolymer composition is formed by using a photopolymerizable or photocrosslinkable compound having at least one ethylenically unsaturated double bond in the molecule and a combination of the following coumarin compound with an organic peroxide as essential components. The coumarin compound is one represented by formula I, wherein R₁, R₂ and R₃, which are independent of each other, are each H, chlorine, lower alkoxy, lower dialkylamino, lower dialkenylamino or alicyclic amino, X is a heterocyclic ring having the total number of carbon and hetero atoms of 5W9 or a group of formula II (wherein Y is a 1W6C (substituted) alkyl group, lower alkoxy, (substituted) phenyl, (substituted) styryl or (substituted) 3'-coumarin group, and Z is H or cyano).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-23901

⑤ Int.Cl.⁴

C 08 F 2/50
G 03 C 1/68
G 03 F 7/10

識別記号

MDN
3 3 1

庁内整理番号

2102-4J
7267-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 感光性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭61-166590

⑯ 出 願 昭61(1986)7月17日

⑰ 発 明 者 山 岡 亜 夫 千葉県船橋市本中山3-22-7
⑰ 発 明 者 小 関 健 一 千葉県千葉市小中台町824
⑰ 発 明 者 城 崎 勉 東京都北区志茂3-26-8
⑱ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

明 細 書

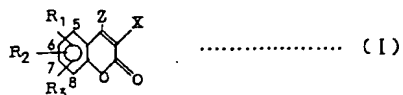
1. 発明の名称

感光性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. エチレン性不飽和二重結合を分子中に少なくとも1個有する光重合又は光架橋可能な化合物および光重合開始剤を必須の構成成分とする感光性樹脂組成物において、該光重合開始剤が式(I)で表されるクマリン化合物と、有機過酸化物との組合せであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

式(I)



〔式(I)中、 R_1 , R_2 , R_3 はそれぞれ独立して、水素原子；クロル原子；低級アルコキシ基；低級ジアルキルアミノ基；低級ジアルケニルアミノ基又は脂環式アミノ基を表す。
 X は炭素及びヘテロ原子の総数が5～9個の複

素環基又は $-C(=O)-Y$ を表す。ここに Y は炭素数1～6の置換又は非置換のアルキル基；低級アルコキシ基；置換又は非置換のフェニル基；置換又は非置換のステリル基又は置換又は非置換の3'-クマリノ基を表す。又 Z は水素原子又はシアノ基を表す。〕

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は光重合性樹脂組成物に関する。更に詳しくは光重合開始剤に特徴を有する感光性樹脂組成物に関する。

従来の技術

近年、情報記録の分野において従来から広く使用されている紫外線に代えて可視レーザー光の利用が盛に検討されている。例えばアルゴンの可視レーザー光を使用して、PS版あるいはドライフィルム等に画像を直接描画する方法が検討されている。

従来、紫外部に比較的、高感度に感応する光重合開始剤系は多くあるが、可視光に高感度に感応ししかもその感光層が長期間安定なものは少ない。

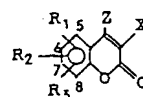
例えばベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール等の従来の光重合開始剤は紫外部領域に於いては比較的高感度に感応するが可視部領域に於いては殆んど開始剤能を有しない。又、ビリリニウム塩又はチアビリリニウム塩類は500nm近傍の光に対して比較的高感度に感応するが、その感光層^の経時安定性がよくない。

発明が解決しようとする問題点

紫外線のみならず可視光線に対しても高感度に感応しかつ感光層の保存安定性にすぐれた感光性樹脂組成物の開発が望まれている。

問題点を解決するための手段

本発明者らは前記したような問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果本発明に至った。即ち本発明はエチレン性不飽和二重結合を分子中に少なくとも1個有する光重合又は光架橋可能な化合物および光重合開始剤を必須の構成成分とする感光性樹脂組成物において、該光重合開始剤が式(I)で表されるクマリン化合物と、有機過酸化物との組合せであることを特徴とする感光性樹脂組成物



..... (I)

〔式(I)中、 R_1 , R_2 , R_3 はそれぞれ独立して水素原子；クロル原子；低級アルコキシ基；低級ジアルキルアミノ基；低級ジアルケニルアミノ基又は脂環式アミノ基を表す。

X は炭素及びヘテロ原子の総数が5~9個の複素環基又は —C(=O)—Y を表す。ここに Y は炭素数1~6の置換又は非置換のアルキル基；低級アルコキシ基；置換又は非置換のフェニル基；置換又は非置換のステリル基又は置換又は非置換の3'-クマリノ基を表す。〕

を提供する。

本発明において光重合開始剤の一成分として使用されるクマリン化合物は前記式(I)で表されるものであるが、式(I)において R_1 , R_2 , R_3 の具体例としては水素原子；クロル原子；メトキシ、エトキシ、ブトキシなどの低級アルコキシ基；ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、 N -メチル- N -

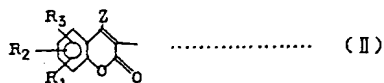
プロピルアミノなどの低級ジアルキルアミノ基； N -モルホリノ、 N -ピペリジノなどの脂環式アミノ基；ジプロベニルアミノ、ジ(α -メチルプロベニル)アミノ基などの低級ジアルケニルアミノ基などが挙げられる。

X は炭素及びヘテロ[□]原子の総数が5~9個の複素環及び —C(=O)—Y を表すが複素環の具体例としては2-イミダゾール、2- N -メチルイミダゾール、2-ベンズイミダゾール、2-(4-フェニル)-イミダゾール、2-オキサゾール、2-ベンズオキサゾール、2-(4-フェニル)オキサゾール、2-チアゾール、2-ベンズチアゾール、2-(4-フェニル)チアゾール、2-(5-フェニル)チアジアゾール、2-(5-トリル)チアジアゾール、2-(5-ピフェニル)チアジアゾール、2-(5-フェニル)オキサジアゾール、2-(5- p -メトキシフェニル)オキサジアゾール、2-(5- p -クロルフェニル)オキサジアゾール等の残基が挙げられる。

又式(I)の —C(=O)—Y における Y の具体例としては

メチル、エチル、プロピル、ヘキシル、 β -シアノエチル、エトキシカルボニルメチル、ブトキシカルボニルメチルなどの置換又は非置換の C_1 ~ C_6 のアルキル基；フェニル、 p -シアノフェニル、 p -メチルフェニル、 p -メトキシフェニル、 m -ヒドロキシカルボニルフェニルなどの置換又は非置換のフェニル基；ステ

リル、p-メトキシスチリル、p-シアノスチリル、p-シアノスチリル、m-クロルスチリルなどのスチリル基及び下記一般式(II)で表される3-クマリノ基、



[式中 R_1 , R_2 , R_3 , Z は前記式(I)におけるのと同じ。]

などが挙げられる。

前記式(I)のクマリン化合物の残基として特に好ましい具体例としては以下のものが挙げられる。

- 3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、
- 3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン、
- 3-ベンゾイル-5,7-ジメトキシクマリン、
- メチル、7-ジエチルアミノ-3-クマリノイルアセテート、
- 3-シンナモイル-7-ジエチルアミノクマリン、
- 3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、
- 3,3'-カルボニルビス(7-ジアリルアミノ)クマリン、

キシベンゾエート、3,3',4,4'-テトラ(ヒープテルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,5-ジメチル、2,5-(ジベンゾイルパーオキシ)ヘキサランなど。これらの中で特に好ましいものとしてはジ(ヒープテルパーオキシ)イソフタレート、ジ(ヒープテルパーオキシ)テレフタレート、ジ(ヒープテルパーオキシ)フタレート、3,3',4,4'-テトラ(ヒープテルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンが挙げられる。

式(I)のクマリン化合物に添加される有機過酸化物の割合は前者1部に対して、0.1~10部より好ましくは0.5~2.0部であり、これらの混合系から成る光重合開始剤は後述する感光性樹脂100部に対して0.5~30部、好ましくは1~25部の割合で使用される。

本発明の感光性樹脂組成物は前記の光重合開始剤および感光性樹脂から構成されるが、ここで感光性樹脂は1分子中に少なくともエチレン性不飽和と二重結合を1個有する光重合、光架橋可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマー及びそれらの混合物から構成され、必要に応じて、バインダー

3,3'-カルボニルビス(5,7-ジメトキシ)クマリン、

7-ジエチルアミノ-5,7'-ジメトキシ-3,3'-ビスクマリン、

3-(2'-ベンズイミダゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、

3-(2'-ベンズオキサゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、

3-(5'-フェニルチアジアゾイル-2')-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズチアゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、

3,3'-カルボニルビス(4-シアノ-7-ジエチルアミノ)クマリン。

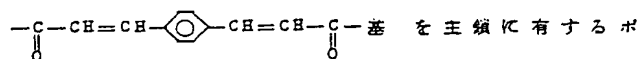
又本発明において式(I)のクマリン化合物と組合せて使用される有機過酸化物の好ましいものとしては以下のものが挙げられる。

メチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、ヒープテルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、ヒープテルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α,α' -ビス(ヒープテルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ヒープテル、パーオキシイソプロピルカーボネート、ベンゾイルパーオキサイド、ジ(ヒープテルパーオキシ)イソフタレート、ヒープテルパーオ

ポリマー、熱重合禁止剤、可塑剤等を添加して調製される。

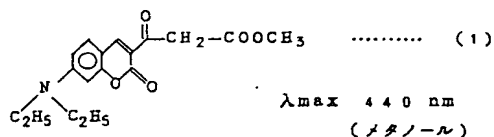
光架橋又は光重合可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマーとしては、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、エチレンジグリコールジメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのような1価又は多価アルコールの**酸**アクリル又はメタアクリル酸のエステル類；多価アルコールと一塩基酸又は多塩基酸を縮合して得られるポリエステルプレポリマーに(メタ)アクリル酸を、反応して得られるポリエステル(メタ)アクリレート；ポリオール基と2個のイソシアネート基をもつ化合物を反応させた後(メタ)アクリル酸を反応させて得られるポリウレタン(メタ)アクリレート；エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート；

特開昭63-23901 (4)



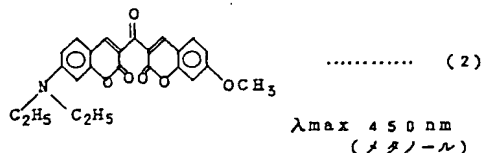
リエステル；シンナミリデン基を、側鎖又は末端に有するポリマーなど通常の光重合性樹脂が用いられる。

又バインダーを用いる場合にはポリメタアクリル酸エステル又はその加水分解物；ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物；ポリステレン；ポリビニルブタール；ポリクロロブレン；ポリ塩化ビニル；塩素化ポリエチレン；塩素化ポリプロピレン；ポリビニルピロリドン；ステレンと無水マレイン酸の共重合体又はそのハーフエステル；アクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸、メタアクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリルニトリルなどの共重合可能なモノマー群から選ばれた、ガラス転移点^移が55℃以上である共重合体などが用いられる。そしてこれらのバインダーは光重合又は光架橋可能なモノマー、オリゴマー1部に対して^{0.1~3部より好ましくは0.3~1.5部}の範囲で使用するのが好都合である。



(a) 7-ジエチルアミノ-7'-メトキシ-5,5'-カルボニルビスクマリン。

上記(1)のクマリン化合物31g、4-メトキシサリチルアルデヒド20g、ビベリジン10ml、エタノール300mlを還流下、5時間反応させて下記の構造式(2)の黄色結晶を得る。



(b) 3-(4-エトキシシンナモイル)-7-ジエチルアミノクマリン。

エタノール100ml中に3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン2.6g、4-エトキシベンズアルデヒド1.8g、ビベリジン3mlを加え還流下に6時間反応させて下記の構造式(3)の黄色結

上記の感光性樹脂組成物を塗布して得られる感光被膜は感度およびその経時安定性に秀れており特に可視レーザー光を光源とするレーザー製版、^(拡大投影露光等に適用している)レーザードライフィルム用に最適である。

以下実施例によつて本発明を更に具体的に説明する。

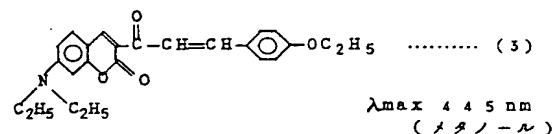
参考例 クマリン化合物の合成例

クマリン化合物の合成は

Chemical Reviews, 36, 1, (1945) および Heterocyclic Compounds (Elderfield) Vol.2. 記載の方法による。

(i) メチル-7-ジエチルアミノ-3-クマリノイルアセテートエタノール100ml、4-ジエチルアミノサリチルアルデヒド19.3g、ジメチル-1,3-アセトンジカルボキシレート19gに触媒としてビベリジン1mlを加え還流下に3時間反応させて、下記の構造式(1)で表される黄色結晶2.6gを得る。

晶を得る。



(ii) 3-(2'-ベンズイミダゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン

エタノール50ml中に2-メトキシカルボニルメチルベンズイミダゾール2.0g、4-ジエチルアミノサリチルアルデヒド2.0g、ビベリジン1mlを加え還流下に5時間反応させて下記の構造式(4)の黄色結晶を得る。



以下同様にして表1のクマリン化合物を得た。なお λ_{max} はメタノール中での測定値である。

表 1 クマリン化合物

化合物 番号	クマリン化合物	$\lambda_{max}(nm)$ (メタノール)
5	3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン	430
6	3-ベンゾイル-7-ジメチルアミノクマリン	440
7	3-ベンゾイル-5,7-ジメチルアミノクマリン	390
8	3-シンナモイル-7-ジエチルアミノクマリン	445
9	3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ) クマリン	456
10	3,3'-カルボニルビス(5-クロル-7-ジエチル アミノ)クマリン	455
11	3,3'-カルボニルビス(7-ジアリルアミノ) クマリン	457
12	メチル 7-N-モルホリノ-5-クマリノイル アセテート	444
13	3,3'-カルボニルビス(7-N-ビペリジノ) クマリン	459
14	3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノ クマリン	370
15	3-(2'-ベンズイミダゾイル)-7-ジメチル アミノクマリン	436
16	3-(2'-ベンズオキサゾイル)-7-ジエチル アミノクマリン	433
17	3-(2'-ベンズチアゾイル)-7-ジエチル アミノクマリン	438
18	3-(2'-チアジアゾイル-5'-フエニル)-7- ジエチルアミノクマリン	439
19	3-(2'-オキサジアゾイル-5'-フエニル)-7- ジエチルアミノクマリン	435
20	3-(2'-N-メチルベンゾイミダゾイル)-7- ジエチルアミノクマリン	410
21	3,3'-カルボニルビス(4-シアノ-7- ジエチルアミノ)クマリン	519

をメチルブルー／エタノール溶液で染色することにより硬化の有無を判定した。

塗膜が光硬化するに必要な最低照射エネルギーにより感度を判定した。表 2 に於いて感度の数値の小さいもの程感度が高いことを示す。

表 2 感度評価

※ 1 ※ 1, 2 ※ 2 ※ 2 ※ 2

実施 例	クマ リン 系 号	有 過 酸 化 機 物	バ イ ン ダ ー	多 官 能 ア ク リ レ ー ト (モノマー)	現 像 液	感 度 (mJ/cm^2)	
						ケミカル (Y-43)	レーザー (488nm)
1	9 (6)	BBP (8)	PVP	PETA	E	0.064	0.027
2	"	"	S 2 6	"	B	0.99	0.26
3	"	"	S 2 5	"	"	0.99	0.12
4	"	"	XL- 2 7	"	"	0.99	0.076
5	"	"	XL- 4 4	"	"	1.16	0.025
6	"	BPH (8)	PVP	"	E	1.0	0.24
7	21 (6)	BBP (8)	"	"	"	1.34	0.77
8	1 (6)	BBP (8)	"	"	"	0.0077	0.002
9	"	"	S 2 5	"	S	1.34	1.4
10	"	"	S 2 6	"	"	1.34	1.2

実施例

感光液組成：

バインダーポリマー	100部
多官能アクリレート(モノマー)	100部
クマリン化合物	4～6部
有機過酸化物	2～8部
メチルセルソルブ	1000部

上記の感光液を陽極酸化したアルミ板上に乾燥膜厚さ $1\mu m$ となるようにスピナーを用いて塗布した。

これらの感光液組成の具体例を表 2 に記載した。

〔硬化試験〕

次いで可視光及び可視レーザー光を用いて、上記の感光層について、感度試験を行った。

可視光は蛍光ケミカルランプにシャープカットフィルター、Y-43(東芝製)を用い、レーザー光は5Wのアルゴンレーザーの488nmのシングルラインビーム(ビーム径1.25mm)を用いて行った。露光後、エタノール又はケイ酸ソーダ溶液(0.1%)を用いて未露光部を溶出し、画像部

11	1 (6)	BBP (8)	XL- 2 7	PETA	S	1.34	0.53
12	"	"	XL- 4 4	"	"	1.9	0.86
13	4 (6)	"	PVP	"	E	0.0077	0.0039
14	"	"	XL- 4 4	"	S	1.8	0.65
15	4 (5)	BBP (5)	"	PEA	"	2.0	0.9
16	4 (8)	BBP (6)	"	"	"	1.7	0.7
17	18 (6)	"	PVP	PETA	E	0.09	0.065
18	"	"	XL- 4 4	"	S	0.73	0.3
19	15 (6)	"	PVP	"	E	0.009	0.005
20	17 (6)	"	"	"	"	0.15	0.020
21	16 (6)	"	XL- 4 4	"	S	1.8	0.65
22	2 (6)	BBP (8)	PVP	"	"	0.1	0.5
23	10 (6)	"	"	"	"	0.1	0.5
24	11 (6)	"	"	"	"	0.09	0.03
25	13 (6)	"	"	"	"	0.08	0.03
26	19 (6)	"	"	"	"	0.1	0.03
27	20 (6)	"	"	"	"	1.5	0.4
28	12 (6)	"	S 2 5	"	"	1.3	1.2
29	3 (6)	"	PVP	"	E	0.1	0.05

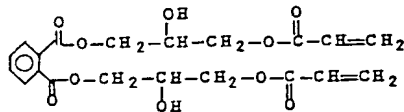
特開昭 63-23901 (6)

30	5 (6)	BPH (8)	XL- 44	PEA	S	1.7	0.7
31	6 (6)	"	"	"	"	1.5	0.5
32	7 (6)	BBP (8)	PVP	PETA	E	2.0	5.0
33	8 (6)	"	"	"	"	0.1	0.05
34	14 (6)	BTP	XL- 44	"	S	2.5	1.5
35	9 (6)	"	"	PETT	E	0.07	0.03
36	9 (6)	"	S26	PEA	S	1.0	0.3
37	1 (6)	BIPH (8)	PVP	PETA	"	0.02	0.01
38	1 (5)	BBP (5)	PVP	"	"	0.009	0.003
39	1 (8)	BBP (6)	"	"	"	0.0070	0.003
40	4 (6)	BBP (8)	S26	PEA	"	2.0	0.9
参考 例 (1)	9 (6)	なし	PVP	PETA	E	36.7	30.0
(2)	4 (6)	なし	"	"	"	55.0	40.0

※ 1 () 内の数値は感光液組成中のクマリン化合物、有機過酸化物の部数を表す。

※ 2 略号は以下の通り。

PEA ;



現像液

E ; エタノール

S ; 0.1% ケイ酸ソーダ

表 2 の実施例および参考例の評価結果から有機過酸化物を添加することにより、著しい感度の向上が認められる。

経時安定性試験

表 2 の実施例 1, 3, 8, 11, 13 の感光液をコートしたアルミ板を 70℃×5時間あるいは 25℃で3カ月間放置した後ケミカルランプ (Y-43 フィルター)、AFL-レーザー (488 nm) を照射したところ感度の低下及び「カブリ」現象は認められなかった。

発明の効果

可視光線に対して高感度に感応しかつ感光層の保存安定性にすぐれた感光性樹脂組成物がえられた。特許出願人 日本化薬株式会社

有機過酸化物

B.B.P ; [3,3',4,4'-テトラ- (ヒ-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン]

B.H.P ; [ジ- (ヒ-ブチルパーオキシ) -フタレート]

BIPH ; [ジ- (ヒ-ブチルパーオキシ) -イソフタレート]

BTP ; [ジ- (ヒ-ブチルパーオキシ) -テレフタレート]

バインダーポリマー

PVP ; ポリビニルピロリドン

S25 ; アルカリ可溶性ポリマー
(Goodrich 社製)

S26 ; 同上

XL-27 ; 同上

XL-44 ; 同上

多官能アクリレート (モノマー)

PETA ; ペンタエリスリトールトリアクリレート

PETT ; ペンタエリスリトールテトラアクリレート